

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

09/729,195

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04178487 A**

(43) Date of publication of application: **25 . 06 . 92**

(51) Int. Cl

**C09K 11/06**  
**C09K 3/00**  
**H05B 33/14**

(21) Application number: **02304159**

(22) Date of filing: **13 . 11 . 90**

(71) Applicant: **NEC CORP**

(72) Inventor: **NAGAHATA EMI**  
**UTSUKI KOJI**

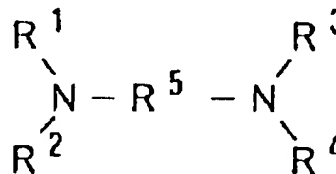
(54) **ORGANIC THIN FILM EL ELEMENT**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title high-luminance EL element of full color, with its concentration quenching prevented, capable of operating at low voltage, by dispersing an organic charge-transfer material containing a specific tertiary diamine in an organic luminescent material.

**CONSTITUTION:** The objective EL element can be obtained by dispersing (A) an organic charge-transfer material containing a tertiary diamine of the formula (R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> are each H, alkyl, aryl, substituted alkyl or substituted aryl; R<sup>5</sup> is divalent organic group) {e.g. 1-1-bis(4-di-p-tolylaminophenyl)cyclohexane, 4-(di-p-tolylamino)-4'-[4-(di-p-tolylamino)-styryl]stilbene} in (B) an organic luminescent material.

**COPYRIGHT:** (C)1992,JPO&Japio



## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-178487

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 09 K 11/06  
3/00  
H 05 B 33/14

識別記号

Z  
U

庁内整理番号

6917-4H  
9049-4H  
8815-3K

⑬ 公開 平成4年(1992)6月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 有機薄膜EL素子

⑯ 特 願 平2-304159

⑰ 出 願 平2(1990)11月13日

⑱ 発 明 者 長 幡 絵 美 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 宇 津 木 功 二 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目7番1号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 館野 千恵子

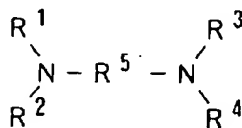
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

有機薄膜EL素子

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 少なくとも一方が透明な一对の電極間に少なくとも有機発光体薄膜層を有する有機薄膜EL素子において、有機発光体薄膜層の主成分が有機電荷輸送性材料と有機発光材料の混合物からなり、該有機電荷輸送性材料が、一般式：



(式中、 $R^1 \sim R^4$  は、同一もしくは異なる基であって、水素原子、アルキル基、アリール基、置換アルキル基、または置換アリール基を示し、 $R^5$  は二価の有機基を示す。)  
 で表される第3級ジアミンを含むことを特徴と

する有機薄膜EL素子。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は平面光源やディスプレイに使用される有機薄膜EL素子に関するものである。

〔従来の技術〕

有機蛍光物質を有機発光体薄膜層としたEL(電界発光)素子は、安価な大面積フルカラー表示素子を実現するものとして注目を集めている(化学と工業、42巻、2023ページ、1989年)。

報告によると、第2図に示すような構造で、強い蛍光を有する有機色素を有機発光体薄膜層24に使用し、青、緑、赤色の明るい発光が得られる。これは、薄膜状で強い蛍光を発し、ピンホール欠陥の少ない有機色素を用いたことで、高輝度なフルカラー表示が実現できる。

〔発明が解決しようとする課題〕

前述の有機色素を用いた有機薄膜EL素子は、青、緑、赤の発光を示す。しかし、従来より知られているように、有機色素の中には溶液状では非

常に強い蛍光を示しながら、薄膜状では極端に蛍光が弱くなったり、全く蛍光を示さないものも多くあって、選択する色素材料の数は限られ、高輝度なフルカラー表示有機薄膜EL素子実現のためにはまだ十分ではない。

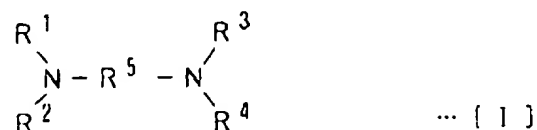
本発明は以上述べたような従来の事情に対処してなされたもので、これまで薄膜状では蛍光が弱すぎて利用することが困難であった有機色素を用いて、高輝度なフルカラーの有機薄膜EL素子を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、低電圧駆動で高輝度なフルカラーの有機薄膜EL素子を得るべく鋭意研究の結果、有機電荷輸送性材料として第3級ジアミンを用い、該有機電荷輸送性材料を有機発光体材料中に分散させることで濃度消光が防止され、特性の優れた有機薄膜EL素子が得られることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、少なくとも一方が透明な一对の電極間に少なくとも有機発光体薄膜層を有

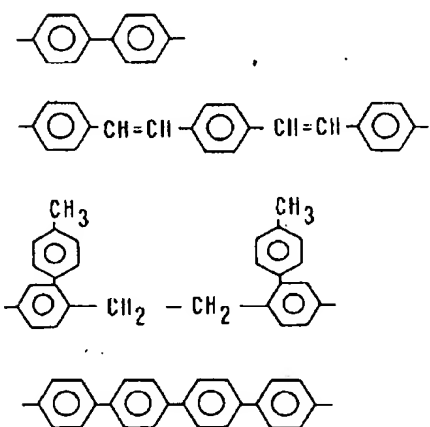
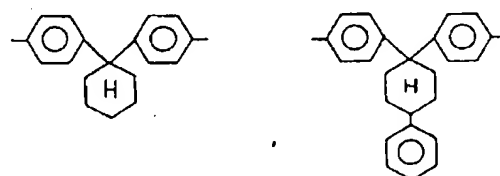
する有機薄膜EL素子において、有機発光体薄膜層の主成分が有機電荷輸送性材料と有機発光材料の混合物からなり、該有機電荷輸送性材料が、一般式：



(式中、 $R^1 \sim R^4$  は、同一もしくは異なる基であって、水素原子、アルキル基、アリール基、置換アルキル基、または置換アリール基を示し、 $R^5$  は二価の有機基を示す。)

で表される第3級ジアミンを含むことを特徴とする有機薄膜EL素子である。

ここで $R^5$  の二価の有機基としては、例えば、



などが挙げられるが、この限りではない。

本発明の有機薄膜EL素子としては、第1図のように、ガラス基板上のITO透明電極12と背面電極15との間に有機発光体薄膜層14のみが形成されたものの他、第2図のように、有機発光体薄膜層24と有機正孔注入層23が形成されたもの、および第3図のように、有機正孔注入層33、有機発光体薄膜層34および有機電子注入層36が形成されたものが含まれる。

第1図から第3図に示す有機発光体薄膜層は、有機電荷輸送性材料と有機発光材料とから形成され、有機電荷輸送性材料として第3級ジアミンを用いることにより、きわめて優れた発光効率を有する素子を得られる。特に第2図に示すように、正孔注入電極であるITO透明電極22の上に正孔注入層23を形成し、その材料としてP型半導体特性を示す芳香族第三アミン系化合物や、フタロシアン系化合物などを用い、ITO電極からの正孔注入効率および正孔注入層内の輸送効率を高めることは更に有効である。

なお、透明電極としては、通常用いられるものであればいずれでもよく、例えばITO以外には $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ や、Auなどが挙げられる。

また、背面電極には、In、Hg、Agや、 $\text{Hg}:\text{Ag}$ 、 $\text{Hg}:\text{In}$ などが使われる。

本発明の電荷輸送性材料として用いられる第3級ジアミンの具体的な例としては、1,1-ビス(4-ジ-パラ-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ジ-パラ-トリルアミノフェニル)

ル)-4-フェニルシクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラ-パラートリル-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル、4-(ジ-パラートリルアミノ)-4'-[4-(ジ-パラートリルアミノ)-スチリル]スチルベン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、4,4'-ビス(ビフェニルアミノ)クワドリフェニル等があるが、この限りではない。

本発明に用いる有機発光材料の具体的な例としては、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-[2-(9-ジュロリジイル)エチニル]-4H-ピラン、4-(ジシアノメチレン)-2-フェニル-6-[2-(9-ジュロリジイル)エチニル]-4H-ピラン、4-(ジシアノメチレン)-2,6-[2-(9-ジュロリジイル)エチニル]-4H-ピラン、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-[2-ジュロリジイル)エチニル]-4H-チオピラン、1,1'-ジエチル-11-クロロ-4,4'-キノジカルボシアニンアイオ

シアニンアイオダイド、1,1'-ジエチル-2,4'-キノシアニンアイオダイド、3,3'-ジエチル-2,2'-チアゾリノカルボシアニンアイオダイド、3,3'-ジエチル-2,2'-オキサシアニンアイオダイド、3,3',9-トリエチル-5,5'-ジフェニル-2,2'-オキサカルボシアニンアイオダイド、1,3,1',3'-テトラエチル-5,6,5',6'-テトラクロロ-2,2'-イミダカルボシアニンアイオダイド、1,3,3,1',3',3'-ヘキサメチル-2,2'-インドカルボシアニンアイオダイド、3,3',9-トリエチル-2,2'-チアカルボシアニンアイオダイド、アンハイドロ-3,3'-ジスルホプロビル-9-メチルセレナカルボシアニンハイドロキサイドトリエチルアミン塩、3,3'-ジエチル-4,4'-ジメチル-2,2'-チアゾロカルボシアニンアイオダイド、3,3'-ジエチル-2,2'-チアカルボシアニンアイオダイド、アンハイドロ-3,3'-ジスルホプロビルチアカルボシアニンハイドロキサイドトリエチルアミン塩、3,3'-ジエチル-2,2'-セレナカルボシアニンアイオダイド、

1,1'-ジエチル-4,4'-キノジカルボシアニンアイオダイド、3,3'-(ジ-n-プロビル)-2,2'-オキサカルボシアニンアイオダイド、3,3'-(ジ-n-ベンチル)-2,2'-オキサカルボシアニンアイオダイド、3,3'-(ジ-n-ヘキシル)-2,2'-オキサカルボシアニンアイオダイド、3,3'-(ジ-n-プロビル)-2,2'-オキサカルボシアニンアイオダイド、3,3'-(ジ-n-プロビル)-2,2'-チアジカルボシアニンアイオダイド、1-カルボキシエチル-3'-エチル-4,2'-キノ-チアジカルボシアニンアイオダイド、1,1'-ジエチル-3,3,3',3'-テトラメチル-2,2'-インドトリカルボシアニンアイオダイド、3,3'-ジエチル-2,2'-オキサシアニンアイオダイド、3,3'-ジエチル-2,2'-チアシアニンアイオダイド、1,3,3,1',3',3'-ヘキサメチル-2,2'-インドシアニンパークロレート、1,3'-ジエチル-2,2'-キノ-チアシアニンアイオダイド、1,3'-ジエチル-2,2'-キノ-セレナシアニンアイオダイド、1,3'-ジエチル-2,2'-キノ-セレナシアニンアイオダイド、1,1'-ジエチル-2,2'-キノ

アンハイドロ-3,3'-ジスルホプロビル-9-メチル-2,2'-(4,5,4',5'-ジベンゾ)チアカルボシアニンハイドロキサイドトリエチルアミン塩、3,3'-ジエチル-9-メチル-2,2'-(6,7,6',7'-ジベンゾ)チアカルボシアニンアイオダイド、3,3',9-トリエチル-2,2'-(6,7,6',7'-ジベンゾ)チアカルボシアニンアイオダイド、3,3',9-トリエチル-2,2'-(4,5,4',5'-ジベンゾ)チアカルボシアニンプロマイド、1,3,3,1',3',3'-ヘキサメチル-2,2'-(4,5,4',5'-ジベンゾ)-インドカルボシアニンアイオダイド、3,3'-ジエチル-2,2'-(6,7,6',7'-ジベンゾ)チアカルボシアニンアイオダイド、1,3'-ジエチル-4,2'-キノカルボシアニンアイオダイド、3,3'-ジエチル-2,2'-(4,5,4',5'-ジベンゾ)チアカルボシアニンアイオダイド、1,1'-ジエチル-2,2'-キノカルボシアニンアイオダイド、1,3'-ジエチル-4,2'-キノチアカルボシアニンアイオダイド、1,1'-ジエチル-2,4'-キノカルボシアニンアイオダイド、1,1'-ジエチル-4,4'-キノカルボシアニンアイオダイド、3,3'-ジエチル-2

、2'-オキサジカルボシアニンアイオダイド、1,3,3,1',3',3'-ヘキサメチル-2,2'-インドジカルボシアニンアイオダイド、3,3'-ジエチル-2,2'-チアジカルボシアニンアイオダイド、3,3'-ジエチル-9,11-ネオベンチレン-2,2'-チアジカルボシアニンアイオダイド、3,3'-ジエチル-2,2'-ジエチル-2,2'-セレナジカルボシアニンアイオダイド、1,3,3,1',3',3'-ヘキサメチル-2,2'-(4,5,4',5'-ジベンゾ)インドジカルボシアニンバークロレート、3,3'-ジエチル-2,2'-(6,7,6',7'-ジベンゾ)チアジカルボシアニンアイオダイド、3,3'-ジエチル-2,2'-(4,5,4',5'-ジベンゾ)チアジカルボシアニンアイオダイド、1,1'-ジエチル-11-クロロ-2,2'-キノジカルボシアニンプロマイド、1,1'-ジエチル-2,2'-キノジカルボシアニンアイオダイド、[9-(0カルボキシフェニル)-6-(ジエチルアミノ)-3H-キサンテン-3-イリデン]ジエチルアンモニウムクロライド、N-(6-(ジエチルアミノ)-9-[2-(エトキシカルボニル)フェニル]-3H-キサンテン-3-イリデン)-N-エチルエタナミ

チルアミノクマリン、3-(2'-ベンゾチアゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンズイミダゾイル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリン、7-アミノ-3-フェニルクマリン、3-(2'-N-メチルベンズイミダゾイル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロ-8-メチルキノルアジノ[9,9a,1-gh]クマリン、7-アミノ-4-メチルクマリン、7-ジメチルアミノシクロペンタ[C]クマリン、7-ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、1,2,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチル[1]ベンゾピラノ[9,9a,1,1-gh]キノリジン-10-オン、4-メチル-7-(スルホメチルアミノ)クマリンナトリウム塩、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、7-ジメチルアミノ-4-メチルクマリン、1,2,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロカルボエトキシ[1]-ベンゾピラノ[9,9a,1-gh]キノリジン-10-オン、9-アセチル-1,2,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ[1]ベンゾピラノ[9,9a,1-gh]キノリジ

ニウムバークロレート、エチル0-[6-(エチルアミノ)-3(エチルイミノ)-2,7-ジメチル-3H-キサンテニル]ベンゾエートクロライド、エチル0-[6-(エチルアミノ)-3-(エチルイミノ)-2,7-ジメチル-3H-キサンテニル]ベンゾエートバークロレート、エチル0-[6-(エチルアミノ)-3-(エチルイミノ)-2,7-ジメチル-3H-キサンテニル]ベンゾエートトリフルオロバークロレート、0-[6-(エチルアミノ)-3-(エチルイミノ)-2,7-ジメチル-3H-キサンテニル]安息香酸、0-(6-アミノ-3-イミノ-3H-キサンテニル)安息香酸ハイドロクロライド、0-[6-(エチルアミノ)-3-(エチルイミノ)-3H-キサンテニル-9-イル]安息香酸バークロレート、メチル0-(6-アミノ-3'-イミノ-3H-キサンテン-9-イル)ベンゾエートモノハイドロクロライド、0-[6-(ジメチルアミノ)-3-(ジメチルアミノ)-3H-キサンテン-9-イル]安息香酸バークロレート、2,3,6,7-テトラヒドロ-11-オキソ-1H,5H,11H-(1)ベンゾピラノ[6,7,8-ij]-キノリジン-10-カルボン酸、7-ジエチルアミノクマリン、4,6-ジメチル-7-エ

ノ-10-オン、9-シアノ-1,2,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ[1]ベンゾピラノ[9,9a,1-gh]キノリジノ-10-オン、9-(1-ブトキシカルボニル)-1,2,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ[1]ベンゾピラノ[9,9a,1-gh]キノリジノ-10-オン、4メチルビペリジ[3,2-g]クマリン、4-トリフルオロメチルビペリジノ[3,2-g]クマリン、9-カルボキシ-1,2,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ[1]ベンゾピラノ[9,9a,1-gh]キノリジノ-10-オン、N-エチル-4-トリフルオロメチルビペリジノ[3,2-g]クマリンなどがあるがこの限りではない。

#### [実施例]

以下、本発明の実施例について詳細に説明する。  
実施例 1

有機発光体薄膜層の有機電荷輸送性材料として、1,1-ビス(4-ジバレートリルアミノフェニル)シクロヘキサンを用い、有機発光材料として、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピランを用いた。第1図に示すように、ガラス基板11上にITO透明電極

12を形成してから、上記の有機発光材料が有機発光体薄膜層中に5モル%含まれるように有機電荷輸送性材料とともに $10^{-7}$  Torrの真空中で共蒸着して有機発光体薄膜層14を1000オングストローム形成した。最後に背面金属電極15としてInを電子ビーム共蒸着法で1500オングストローム形成して有機薄膜EL素子を作製した。

この素子の発光特性を乾燥窒素中で測定したところ、約10Vの直流電圧の印加で約 $120 \text{ cd/m}^2$ の発光輝度、 $1.8 \text{ lm/w}$ の発光効率が得られた。従来の素子の発光効率の最高が、 $1.5 \text{ lm/w}$ であるので、発光効率が1.2倍改善された。

#### 実施例2

有機発光体薄膜層の有機電荷輸送性材料として、4-(ジバレートリルアミノ)-4'-[4-(ジバレートリルアミノ)-スチリル]スチルベンを用いた以外は、実施例1と同様にして素子を作製し、約15Vの直流電圧の印加で約 $100 \text{ cd/m}^2$ の明るい橙色発光が得られた。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明の有機薄膜EL素子は、有機発光材料を有機電荷輸送性材料である第3級ジアミンに分散させることで高輝度なフルカラー化を実現できるという効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図から第3図はそれぞれ本発明の有機薄膜EL素子の一実施例の概略断面図である。

11, 21, 31…ガラス基板

12, 22, 32…ITO透明電極

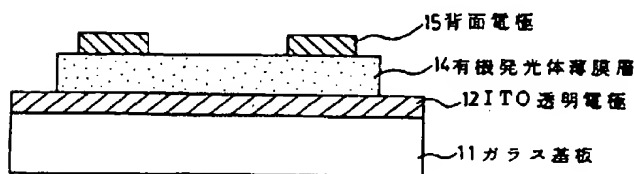
14, 24, 34…有機発光体薄膜層

15, 25, 35…背面電極

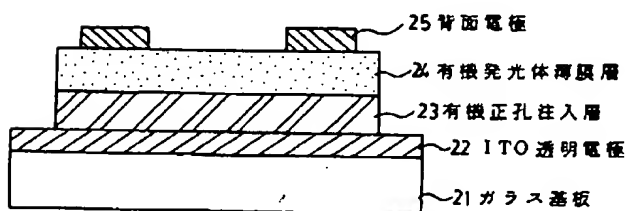
23, 33…有機正孔注入層

36…有機電子注入層

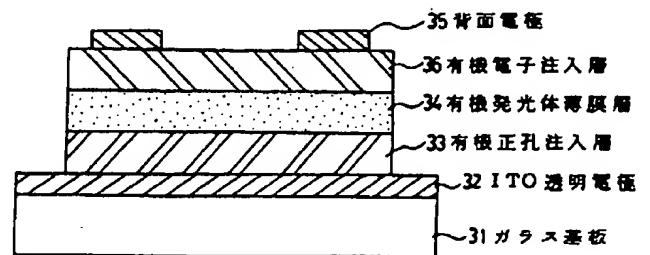
特許出願人 日本電気株式会社  
代理人 弁理士 詔野千恵子



第1図



第2図



第3図